

(19) 日本特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-57234

(P2001-57234A)

(43) 公開日 平成13年2月27日 (2001.2.27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	サーチコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 M	10/40	H 0 1 M	5 H 0 0 3
	4/58		5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平11-232211	(71) 出願人	000003887 三井化学株式会社 東京都千代田区蔵が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成11年8月19日 (1999.8.19)	(72) 発明者	松原 昭男 千葉県袖ヶ浦市長渚字拓二番580番32 三井化学株式会社内
		(74) 代理人	100073524 弁理士 中嶋 重光 (外1名)
		Fターム(参考)	5H003 A003 A004 B007 B801 B812 B000 B004 5H029 A104 A105 AK02 AK03 AK05 AK16 AL06 AL07 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 C108 C116 C128 E111 H101 H117

(54) 【発明の名称】 非水電解液および非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 電池の高温保存特性を改良した非水電解液、またその非水電解液を使用して電池寿命を向上した二次電池を提供すること。

【解決手段】 非水溶媒とリチウム塩とを含む非水電解液であって、その非水電解液の漏れ電流値を天然黒鉛1mg当たり0.25μA以下とした。そのような非水電解液は、非水溶媒として環状および/または鎖状炭酸エステルにジビニルエチレンカーボネート、無水マレイン酸、イソシアヌル酸トリ(カルボキシエチル)のような電気化学的に分解された時に電解液に難溶性になる添加剤を配合した混合溶媒を用いることによって得ることができる。また、リチウムイオンをドーピング・脱ドーピングできる炭素材料の負極、正極、および前記の非水電解液から構成された二次電池である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】非水溶媒とリチウム塩とを含む非水電解液であって、その非水電解液は次の測定方法で定められる漏れ電流値が天然黒鉛1mg当たり0.25 $\mu$ A以下であることを特徴とする非水電解液。

〔漏れ電流値の測定方法〕天然黒鉛を活物質とする電極、および金属リチウムを活物質とする他方の電極とから構成される電気化学素子中に、非水電解液を天然黒鉛1gに対して3gを含有させ、この素子に6.0℃で0.01Vを印加し、電圧印加開始から2時間後に流れる電流値を測定して漏れ電流値とする。

【請求項2】前記の非水溶媒が、環状炭酸エステルおよび/または鎖状炭酸エステルと、電気化学的に分解された時に電解液に難溶性になる化合物とからなることを特徴とする請求項1に記載の非水電解液。

【請求項3】前記の非水溶媒が、環状炭酸エステルおよび/または鎖状炭酸エステル95～99.99重量%と、電気化学的に分解された時に電解液に難溶性になる化合物0.01～5重量%とからなることを特徴とする請求項1または2に記載の非水電解液。

【請求項4】前記の電気化学的に分解された時に電解液に難溶性になる化合物が、ジビニルエチレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、無水マレイン酸、無水フタル酸、フェニレンジ(メチルカーボネート)、ジビニルスホン、イソシアヌル酸トリカルボキシエチル、およびイソシアヌル酸トリ(アクリロイロキシエチル)からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項2または3に記載の非水電解液。

【請求項5】リチウムイオンをドーピング・脱ドーピングできる炭素材料からなる負極と、正極と、前記請求項1～4のいずれかに記載の非水電解液とを含むことを特徴とする非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の技術分野】本発明は、非水電解液および非水電解液二次電池に関し、より詳細には、電池寿命を向上させた非水電解液およびそれを用いた二次電池に関する。

## 【0002】

【発明の技術的背景】非水電解液を用いた電池は、高電圧かつ高エネルギー密度を有しており、また貯蔵性などの信頼性も高いことから、民生用電子機器の電源として広く用いられている。中でも、このような非水電解液を用いた二次電池の代表的存在は、リチウムイオン二次電池である。

【0003】そのリチウムイオン二次電池に使われる電解液としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートなどの高誘電率を有するカーボネート化合物を溶媒とし、あるいはジエチルカーボネートなどの低粘度カーボネート化合物との混合溶媒とし、それにLiB

F<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>などの電解質を溶解した溶液が多用されている。

【0004】また、リチウムイオン二次電池の負極としては、リチウムの吸蔵、放出が可能な炭素材料が主に用いられており、具体的には黒鉛質炭素材料と非晶質炭素材料とに分類されている。黒鉛質炭素材料は、その(002)面の面間隔が0.34nm以下の高結晶性材料であって、非晶質炭素材料は、(002)面の面間隔が0.34nmを越える材料である。黒鉛質炭素材料を使用したリチウムイオン電池は、充放電電圧の変化が小さい、比重が大きいため体積当たりの放電容量が大きいなどの利点を有しており、一方非晶質炭素材料を使用したリチウムイオン電池は、重量当たりの放電容量が大きい、充放電サイクル特性に優れるといった利点がある。

【0005】このような電解液と負極とを使用した電池では、初回充電時に溶媒の還元分解反応が起こり易く、その時の充放電効率が低下しがちである。特に、黒鉛などの高結晶性炭素材料を負極に使用し、非水溶媒としてプロピレンカーボネートやブチレンカーボネートを用いると、充電時に溶媒の還元分解反応が激しく起こり、リチウムイオンの黒鉛への挿入反応がほとんど進行しないことがある。

【0006】このために、非水溶媒として常温では固体であるが、還元分解反応が継続的に起こりにくいエチレンカーボネートをプロピレンカーボネートに混合したり、電解液中のプロピレンカーボネートの含有量を制限する等の処方がとられている。それによって非水溶媒の還元分解反応が抑えられ、初回充電時の充放電効率の改良が図られてきた。しかし、高温保存や充放電サイクルを繰り返した場合に起こりやすい、微少な還元分解反応に起因すると思われる電池寿命の低下に対しても対策が求められている。

【0007】電池の高温保存特性や充放電サイクル特性を向上させる方法として、電解質に各種の添加剤を加える方法が提案されている。一般に、電極上での電解液の電気分解反応量は非常に微少であるのに対して、電気分解反応と同時に並列して起こる電極への充放電反応量は非常に大きいので、電気分解反応による分解電流は充放電反応電流に埋もれてしまい、電気化学的安定性を評価するサイクルポテンシャルメトリ等の通常の手法では、電極上での微少な電気分解反応を正確に測定することはできない。従って、どのような種類の添加剤がどのような作用で電極上の微少な電気分解反応を抑制し、電池の高温保存特性や充放電サイクル特性を向上させるのか、未だ何も知られていないのが現状である。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、電池の高温保存特性等を改良した非水電解液を提供すること、およびその非水電解液を使用して電池寿命を向上さ

せた二次電池の提供を目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、非水溶媒とリチウム塩を含む非水電解液であって、その非水電解液は次の測定方法で求められる漏れ電流値が天然黒鉛1mg当たり0.25 $\mu$ A以下である非水電解液に関する。

【0010】【漏れ電流値の測定方法】天然黒鉛を活性物質とする電極、金属リチウムを活性物質とする他方の電極とから構成される電気化学素子中に、非水電解液を天然黒鉛1gに対して3gを介在させ、この素子に60℃で0.01Vを印加し、電圧印加開始から25時間後に流れる電流値を測定し、その値を漏れ電流値とする。

【0011】前記の非水溶媒としては、環状炭酸エステルおよび/または鎖状炭酸エステルと、ジビニルエチレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、無水マレイン酸、無水フタル酸、フェニレンジ(メチルカーボネート)、ジビニルスルホン、イソシアムル酸トリカルボキシエチル、イソシアムル酸トリ(アクリロイロキシエチル)のような電気化学的に分解された時に電解液に難溶性になる化合物とから構成されていることが好ましい。また、電解液に溶解するリチウム塩としては、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>等が望ましく、その濃度は0.1~3(モル/l)の範囲が好ましい。

【0012】また本発明は、リチウムイオンをドーピング・脱ドーピングできる炭素材料からなる負極と、正極と、前記の非水電解液を含む非水電解液二次電池に関するものである。

【0013】

【発明の具体的説明】次に本発明に係わる非水電解液およびそれを用いた二次電池の各構成について具体的に説明する。

【0014】非水電解液

本発明に係わる非水電解液は、非水溶媒と電解質としてのリチウム塩とを含有する電解液であって、この非水電解液を後述する方法で測定した時に観測される漏れ電流値が、天然黒鉛1mg当たり0.25 $\mu$ A以下、好ましくは0.20 $\mu$ A以下、より好ましくは0.15 $\mu$ A以下であることが望ましい。

【0015】正極と負極と非水電解液とからなる電気化学素子に一定電圧を印加した時に流れる電流は、電気化学素子の充放電反応に消費される電流と、電極上での非水溶媒の電気分解に消費される電流とに大別されるが、電気化学素子に一定電圧を印加しつづける時間を長くすると、充放電に消費される電流値は徐々に小さくなり、近似的に0に近づく。従って、一定時間、一定電圧を印加しつづけた後に測定される電流値は、電極上での非水溶媒の電気分解に消費される電流値にはほぼ相当してくる。

【0016】従って、前記した電流値は、電池中での充放電電流が近似的に0に近い時の値であって、その

電流値が0.25 $\mu$ A/mg以下であること、電池中での非水溶媒の分解が抑制され、かつ電池特性に悪影響を与える余分な副反応が起こりにくくなっており、その結果電池の高温保存特性や充放電サイクル特性などが改良され、電池寿命が向上する。それ故に、このような非水電解液は一次電池、二次電池用の電解液として好適である。この明細書では、この電流値を以て「漏れ電流値」と呼ぶ。

【0017】漏れ電流値は、次に記す装置を用いて測定される。すなわち、電気化学素子を構成する一方の電極として、天然黒鉛を活性物質とする電極を用意する。天然黒鉛としては、例えば中越黒鉛製造所製の商品名LF-18Aが使用でき、そしてその天然黒鉛量は15mg以上とし、電極の目付け量は10~15mg/cm<sup>2</sup>程度とする。なお使用する天然黒鉛は、表面処理を施したものは適切ではなく、また電気化学セルとして2週間以上の長期保存をした後、20サイクル以上充放電操作を繰り返したり、高温保存テストを行ったものから再使用することも適切ではない。

【0018】もう一方の電極として、金属リチウムを活性物質とする電極を用意する。両電極との間には、非水電解液を含浸させた電気絶縁性の多孔膜を介在させると、測定用の電気化学素子が出来上がる。非水電解液には、電解質であるLiPF<sub>6</sub>が非水溶媒に0.5~2、好ましくは0.7~1.5(モル/l)の濃度で溶解している。ここで、電極と非水電解液との重量比率は、天然黒鉛1に対して非水電解液2~4とする。

【0019】このようにして製作された電気化学素子に、予めエージングしてから、60℃で0.01Vを印加し、25時間印加を継続する。印加と共にこの電気化学素子に流れる電流値、すなわち漏れ電流値は、図3にその一例を示したように徐々に減少し、15時間を越えるとほぼ一定値になる。従って、漏れ電流の測定は、60℃で0.01Vを印加し、印加開始から25時間後の測定値を求め、その測定値( $\mu$ A)を天然黒鉛1mg当たりの値に換算し、その換算値を漏れ電流値( $\mu$ A/mg)とする。

【0020】非水電解液の構成

本発明に係わる非水電解液は、非水溶媒にリチウム塩を溶解させ、それが電解質として作用する電解液であって、使用される非水電解液は、前述の漏れ電流値が天然黒鉛1mg当たり0.25 $\mu$ A以下に測定されるものである。

【0021】電解質として使用可能なリチウム塩としては、LiF、LiCl、LiBr、LiI、Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、LiOH、LiSO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>、LiSO<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、Li<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>、LiC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>、LiC<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>などのリチウム塩が挙げられる。

【0022】また、次の一般式で示されるリチウム塩も



本発明に係わる二次電池は、負極活物質としてリチウムイオンのドーパ、脱ドーパが可能な炭素材料を含む負極と、正極と、前述の非水電解液とから構成されている。

【0035】負極活物質としては、リチウムイオンのドーパ、脱ドーパが可能な炭素材料が使用され、その中で望ましい炭素材料としては、大別して黒鉛質炭素材料と非晶質炭素材料とに分類される。黒鉛質炭素材料は、その(002)面の面間隔が0.34nm以下の結晶性の高い炭素からなる材料であり、非晶質炭素材料は、(002)面の面間隔が0.34nmを超える材料である。特に、黒鉛質炭素材料を使用し場合には漏れ電流を減少させる効果が高く、具体的には、天然黒鉛、メソフェーズカーボンファイバー、メソフェーズカーボンマイクロビーズ、その他種々の炭素を含む基質を2000℃以上で焼成したものの、熱分解黒鉛などが挙げられる。

【0036】また正極を構成する正極活物質としては、リチウムと遷移金属とからなる複合酸化物、例えば $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-1.5x}$ 、 $\text{O}_2$ 、あるいは遷移金属酸化物や硫化物、例えば $\text{MoS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、あるいは導電性高分子、例えばポリアニリン、ジスルフィド化合物を用いることができる。特にリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物が好ましい。

【0037】このような材料を用いた非水電解液二次電池は、円筒型、コイン型、シート型、あるいは角型等の形状に成形して使用することができる。代表例として円筒型非水電解液二次電池を説明する。図1にその構造を示すように、この電池は、負極集電体9に負極活物質を塗布してなる負極1と、正極集電体10に正極活物質を塗布してなる正極2とを、非水電解液が注入されたセパレータ3を介して巻回し、この巻回体の上下に絶縁板4を載置した状態で電池缶5に収納したものである。電池缶5には、電池蓋7が封口ガasket6を介してかきめることにより取り付けられ、それぞれ負極リード11および正極リード12を介して負極1あるいは正極2と電気的に接続され、電池の負極あるいは正極として機能している。

【0038】図1では、セパレータ3として多孔性の膜を使用しているが、電解質として、非水電解液で高分子物質を膨潤させたゲル高分子電解質の場合や、非水電解液をアルミナ、シリカなどの無機担持体に含浸させたもの場合は、必ずしもセパレータは必要でない。

【0039】この電池では、正極リード12は、電流遮断用薄板8を介して電池蓋7との電気的接続が図られている。電池内部の圧力が上昇すると、電流遮断用薄板8が押し上げられて変形し、正極リード12が上記薄板8と溶接された部分を残して切断され、電流が遮断されるようになっている。

【0040】図2は、コイン型非水電解液二次電池の例である。この電池では、円盤状負極13、円盤状正極1

4、非水電解液を含むセパレータ15、アルミニウムまたはステンレスの板17、およびバネ20が、負極13、セパレータ15、正極14、アルミニウムまたはステンレスの板17、バネ20の順序で積層されている。各部品は、この積層状態で電池缶16に収納され、電池缶蓋19がガasket18を介してかきめることにより取り付けられている。負極13、セパレータ15、正極14としては、前記と同様のものが使用される。また電池缶16、電池缶蓋19、バネ20は、電解液で腐食されにくいステンレスなどの材質のものが使用される。

【0041】

【実施例】次に実施例を通して本発明を具体的に説明するが、本発明はそれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0042】まず、天然黒鉛電極および $\text{LiCoO}_2$ 電極を作製し、それを用いて $\text{Li}$ -天然黒鉛電池および $\text{LiCoO}_2$ -天然黒鉛電池を作製し、それぞれの電池に付いて漏れ電流値および高温保存特性を測定した。

【0043】<天然黒鉛電極の作製>黒鉛質炭素材料として、天然黒鉛(中越黒鉛社製品、LF-18A)を準備し、この天然黒鉛粉を87重量部と結着剤のポリフッ化ビニリデン(PVDF)13重量部とを混合し、溶剤のN-メチルピロリジノンに分散させ、天然黒鉛合剤スラリーを調製した。この負極合剤スラリーを厚さ $18\mu\text{m}$ の帯状銅箔製の集電体に塗布し、乾燥させた後、圧縮成形し、これを直径 $14\text{mm}$ の円盤状に打ち抜いて、円筒状の天然黒鉛電極を得た。この天然黒鉛電極合剤の厚さは $110\mu\text{m}$ 、重量は $20\text{mg}/\phi 14\text{mm}$ であった。

【0044】< $\text{LiCoO}_2$ 電極の作製> $\text{LiCoO}_2$ (本邦FMCエナジシステムズ社製品、HLC-21)90重量部、導電剤としての黒鉛6重量部、アセチレンブラック1重量部、および結着剤としてのポリフッ化ビニリデン(PVDF)3重量部とを混合し、溶剤のN-メチルピロリジノンに分散させ、 $\text{LiCoO}_2$ 合剤スラリーを調製した。この $\text{LiCoO}_2$ 合剤スラリーを厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミ箔に塗布し、乾燥させた後、圧縮成形し、これを直径 $13\text{mm}$ の円盤状に打ち抜いて、 $\text{LiCoO}_2$ 電極を作製した。 $\text{LiCoO}_2$ 合剤の厚さは $90\mu\text{m}$ 、重量は $35\text{mg}/\phi 13\text{mm}$ であった。

【0045】< $\text{Li}$ -天然黒鉛電池の作製>図2に示したコイン型電池を作製した。すなわち、直径 $14\text{mm}$ の天然黒鉛電極14、直径 $16\text{mm}$ で厚さ $0.3\text{mm}$ の金属リチウム箔13、および厚さ $2.5\mu\text{m}$ 、直径 $19\text{mm}$ の微多孔性ポリプロピレンフィルム製のセパレータ15を、ステンレス製の2032サイズの電池缶16に、金属リチウム箔13、セパレータ15、天然黒鉛電極14の順序で積層した。

【0046】その後、セパレータ15に非水電解液 $0.05\text{ml}$ を注入し、さらに厚さ $1.5\text{mm}$ 、直径 $15$ 、

5mmのステンレス製の板17、およびバネ20を電池缶16に収納した。最後にポリプロピレン製のガasket 18を介して、電池缶蓋19をかきしめることにより、電池内の気密性を保持し、直径20mm、高さ3.2mmのコイン型Li-CO<sub>2</sub>-天然黒鉛電池を作製した。

【0047】<Li-CO<sub>2</sub>-天然黒鉛電池の作製>直径13mmのLi-CO<sub>2</sub>電極14、直径14mmの天然黒鉛電極13、および厚さ25μm、直径16mmの多孔性ポリプロピレンフィルム製のセパレータ15を、ステンレス製の2032サイズの電池缶16に、天然黒鉛電極13、セパレータ15、Li-CO<sub>2</sub>電極14の順序に積層した。

【0048】その後、セパレータ15に非水電解液0.03mlを注入し、さらに厚さ1.2mm、直径16mmのアルミニウム製の板17、およびバネ20を電池缶16に収納した。最後にポリプロピレン製のガasket 18を介して、電池缶蓋19をかきしめることにより、電池内の気密性を保持し、直径20mm、高さ3.2mmのコイン型Li-CO<sub>2</sub>-天然黒鉛電池を作製した。

【0049】<漏れ電流値の測定>Li-天然黒鉛電池の漏れ電流値測定に先立ち、次に記す条件でエージングを行った。エージング条件は、約0.6mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で0Vまで放電した後0Vに保持して全放電時間を10時間とし、その後約0.6mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で1.2Vまで充電してから1.2Vに保持して全充電時間を10時間とする。次に、約1.2mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で0Vまで放電した後0Vに保持して全放電時間を5時間とし、その後約1.2mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で1.2Vまで充電してから1.2Vに保持して全充電時間を5時間とする充電電操作を1サイクルとして、この操作のみ2サイクルを行った。

【0050】次に、この電池を60℃に昇温し、0.2mA定電流、0.01V定電圧の条件で全25時間放電を続け、この時電池に流れた電流値を測定し、放電時間に対する電流値の変化を追跡した。25時間後の電流値を漏れ電流値計算のために測定した。

【0051】<高温保存テスト>Li-天然黒鉛電池の場合には、まず前記と同様の条件でエージングを行い、その後、後半部分の3サイクル目として2mA定電流、0.01V定電圧の条件で全10時間の放電を行なった。次いで、この電池を60℃の恒温槽に14日間保存した後、2mA定電流、1.2V定電圧の条件で全5時間の充電を行なった。この時、高温保存前3サイクル目の放電容量に対する保存後の充電容量の比率を容量残存率(%)として求めた。この容量残存率に基づいて高温保存特性の評価を行った。

【0052】Li-CO<sub>2</sub>-天然黒鉛電池の場合には、まず次の条件でエージングを行った。すなわち、0.5mAの定電流、4.2Vの定電圧の条件で、4.2Vでの電流値が0.05mAになるまで充電し、その後1mA

Aの定電流、3.0Vの定電圧の条件で、3.0Vでの電流値が0.05mAになるまで放電した。次いで、1mAの定電流、3.85Vの定電圧の条件で、3.85Vでの電流値が0.05mAになるまで充電を行った。

【0053】次いで、60℃の恒温槽に1日間保存し、その後、1mAの定電流、3.0Vの定電圧の条件で、3.0Vでの電流値が0.05mAになるまで放電を行った。この時の、高温保存前3.85Vまでの充電容量に対する、保存後の放電容量の比率を容量残存率(%)として求めた。

【0054】(実施例1) LiPF<sub>6</sub>を15.2g(10mmol)を、エチレンカーボネート(EC、39.8重量%)、ジメチルカーボネート(DMC、59.7重量%)およびジビニルエチレンカーボネート(DVEC、0.5重量%)の混合溶媒に溶解させて、25℃で100mlとし、LiPF<sub>6</sub>濃度1mol/l(1mol/l)の非水電解液を調製した。

【0055】この非水電解液について漏れ電流値を測定した。図3からわかるように、Li-天然黒鉛電池に流れた電流、すなわち漏れ電流は15~25時間ではほぼ一定になり、25時間後の漏れ電流値は、天然黒鉛1mg当たり0.22μAであった。また、Li-天然黒鉛電池の高温保存特性を調べ、容量残存率(%)を表1に記載した。

【0056】(実施例2) 実施例1において、エチレンカーボネート(EC)、ジメチルカーボネート(DMC)およびジビニルエチレンカーボネート(DVEC)の混合割合を変えた以外は実施例1と同様に操作して漏れ電流値を測定した。また、この非水電解液をLi-CO<sub>2</sub>-天然黒鉛電池に適用し、容量残存率(%)を測定して表1に併せて記した。

【0057】(実施例3~10) 実施例1において、ジビニルエチレンカーボネートの代わりにビニルエチレンカーボネート、無水マレイン酸、無水フタル酸、フェニレンジ(メチルカーボネート)、イソシアヌ酸トリカルボキシエチル、イソシアヌ酸トリ(アクリロイロキシエチル)およびジビニルスルホンをそれぞれ用いた以外は実施例1と同様に行った。漏れ電流値を測定した結果を表1に記した。

【0058】(比較例1) 非水電解液として、エチレンカーボネート(EC、40重量%)とジメチルカーボネート(DMC、60重量%)の混合溶媒を用いた以外は実施例1と同様に行い、漏れ電流値を測定し、表1に併せて記載した。さらに、Li-天然黒鉛電池およびLi-CO<sub>2</sub>-天然黒鉛電池の容量残存率(%)についても測定し、表1に記した。

【0059】

【表1】

	添加剤の種類	溶媒組成 (重量%) EC : DMC : 添加剤	漏れ電流値 ( $\mu\text{A}/\text{mg}$ )	容量残存率 (%)	
				電池 A*	電池 B**
実施例 1	ジビニルエチレンカーボネート	39.8 59.7 0.5	0.22	90	—
実施例 2	同上	39.2 58.8 2.0	—	—	88
実施例 3	ビニルエチレンカーボネート	39.8 59.7 0.5	0.24	—	—
実施例 4	無水マレイン酸	39.6 59.7 0.5	0.22	—	—
実施例 5	無水フタル酸	39.8 59.7 0.5	0.25	—	—
実施例 6	フェニレンジ (メタルカーボネート)	39.8 59.7 0.5	0.24	—	—
実施例 7	イソシアラトトリカルボキシエチル	39.9 59.9 0.2	0.22	—	87
実施例 8	イソシアラトトリ (アクリロイロキシ シエチル)	39.8 59.7 0.5	0.23	—	—
実施例 9	同上	39.2 58.8 2.0	—	—	86
実施例 10	ジビニルスルホン	39.2 58.8 2.0	0.20	—	90
比較例 1	なし	40 60 0	0.27	76	84

\* 電池 A : Li-天然黒鉛電池

\*\* 電池 B : LiCoO<sub>2</sub>-天然黒鉛電池

【0060】実施例1～10および比較例1の結果から、漏れ電流値が小さくなるほど、高温保存試験での容量残存率も高く、電池寿命が向上することがわかった。

【0061】

【発明の効果】本発明の非水電解液は、漏れ電流値を天然黒鉛1mgあたり0.25 $\mu\text{A}$ 以下としたので、電極上での非水溶媒の電気分解反応を最小限に抑制することができ、安定した非水電解液になっている。さらに、そのような非水電解液を使用した二次電池は、高温保存特性が向上しており、充放電サイクル特性の改良および電池寿命の延長に寄与するものと思われる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係わる非水電解液を適用した円筒型二次電池の断面図である。

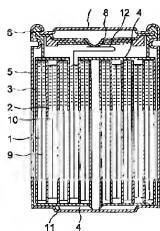
【図2】 本発明に係わる非水電解液を適用したコイン型二次電池の断面図である。

【図3】 放電時間 (hr) に対する電池に流れた漏れ電流値 ( $\mu\text{A}$ ) の変化を示すチャートである。

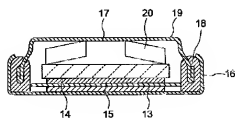
【符号の説明】

- 1、13・・・負極
- 2、14・・・正極
- 3、15・・・セパレータ
- 5、16・・・電池缶
- 7、19・・・電池蓋
- 9・・・負極集電体
- 10・・・正極集電体

【圖1】



【圖2】



【圖3】

